

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-218360

(P 2 0 0 3 - 2 1 8 3 6 0 A)

(43) 公開日 平成15年7月31日 (2003. 7. 31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H01L 29/786

H01L 21/312

A 5F058

21/312

29/78

613

B 5F110

21/336

617

T

51/00

617

U

617

V

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-14857 (P 2002-14857)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22) 出願日

平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(72) 発明者 福島 均

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 宮澤 弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子膜誘電体デバイス

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、電界の印加による分子の立体配座の可逆的な変化に基づく原理により電界応答機能を有する分子膜誘電体デバイスを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、基板と、該基板上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、該自己組織化膜に電界を印加する電界制御部と、を少なくとも備え、前記誘電異方性分子は、前記電界制御部による電界の印加により立体配座を可逆的に変化させる可動部としてのターフェニル骨格を有する化合物であることを特徴とする分子膜誘電体デバイスの提供により、前記課題を解決したものである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 基板と、

該基板上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、

該自己組織化膜に電界を印加する電界制御部と、を少なくとも備え、

前記誘電異方性分子は、前記電界制御部による電界の印加により立体配座を可逆的に変化させる可動部としてのターフェニル骨格を有する化合物であることを特徴とする分子膜誘電体デバイス。

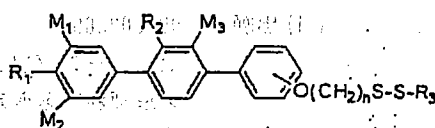
【請求項2】 前記誘電異方性分子は、その立体配座を電界の強さに対応して変化させる、請求項1記載の分子膜誘電体デバイス。

【請求項3】 前記誘電異方性分子は、電界が存在しない状態で前記可動部が一の立体配座に安定的に位置する単安定状態を有する、請求項2記載の分子膜誘電体デバイス。

【請求項4】 前記誘電異方性分子は、電界が存在しない状態で前記可動部が複数の異なる立体配座にそれぞれ安定的に位置する複数安定状態を有する、請求項2記載の分子膜誘電体デバイス。

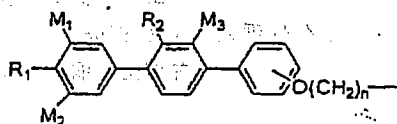
【請求項5】 前記ターフェニル骨格を有する化合物が、下記一般式(1)で表される、請求項1～4の何れかに記載の分子膜誘電体デバイス。

## 【化1】



(1)

(式中、R1はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。またM1、M2はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R3は基



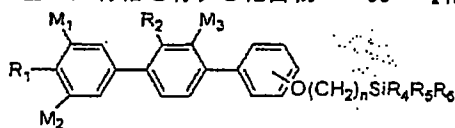
または  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n$  のいずれかを示し、nは1～20を示す。)

【請求項6】 前記一般式(1)におけるnが、5～20である、請求項5記載の分子膜誘電体デバイス。

【請求項7】 前記ターフェニル骨格を有する化合物

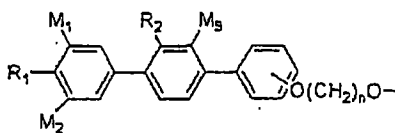
が、下記一般式(2)で表される、請求項1～4の何れかに記載の分子膜誘電体デバイス。

## 【化2】



(2)

(式中、R1はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。またM1、M2はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R4、R5、R6は基



または  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、または メソキシ基のいずれかを示し、少なくともR4、R5およびR6のうちの1つはかならずエトキシ基またはメソキシ基でなければならない。nは1～20を示す。)

【請求項8】 前記一般式(2)におけるnが、5～20である、請求項7記載の分子膜誘電体デバイス。

【請求項9】 前記電界制御部が、鋭利な先端を有する

端子である、請求項1～8の何れかに記載の分子膜誘電体デバイス。

【請求項10】 TFT素子を組み合わせる、請求

項1～9何れかに記載の分子膜誘電体デバイス

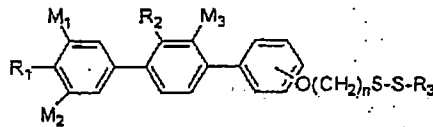
【請求項11】 基板と、

該基板上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、

該自己組織化膜に電界を印加する電界制御部と、

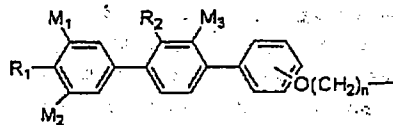
該自己組織化膜を構成する該誘電異方性分子に電氣的に接触する電極対と、を少なくとも備え、

前記誘電異方性分子は、ターフェニル骨格を有する化合物であり、その立体配座が前記電界制御部による電界の強さに対応して変化し、その変化に応じて分子間におけるターフェニル骨格同士の電子軌道の重なりを変えるこ



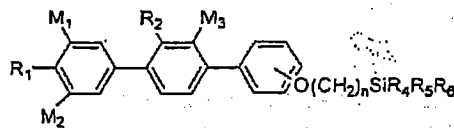
(1)

(式中、R1はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M1, M2はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R3は基



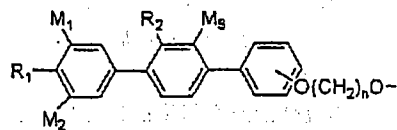
または  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n$  のいずれかを示し、nは1～20を示す。)

【化4】



(2)

(式中、R1はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M1, M2はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R4、R5、R6は基



または  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、または メソキシ基のいずれかを示し、少なくともR4、R5およびR6のうちの1つはかならずエトキシ基またはメソキシ基でなければならない。nは1～20を示す。)

【請求項13】 前記電界制御部がゲート電極であり、前記電極対が前記基板に電氣的に接触するソース電極及びドレイン電極であり、前記ターフェニル骨格を有する化合物は、下記一般式

とによって、流れる電流の強度をコントロールすることとを特徴とする分子膜誘電体デバイス。

【請求項12】 前記電界制御部がゲート電極であり、前記電極対が前記基板に電氣的に接触しないソース電極及びドレイン電極であり、

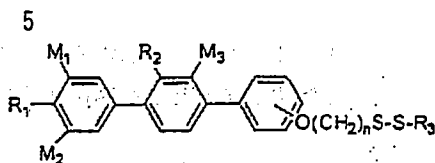
前記ターフェニル骨格を有する化合物は、下記一般式

(1)又は(2)で表される化合物であり、前記自己組織化膜の面方向に流れる電流の強度をコントロールする、請求項11記載の分子膜誘電体デバイス。

【化3】

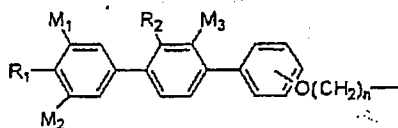
(1)又は(2)で表される化合物であり、前記基板の面方向に流れる電流の強度をコントロールする、請求項11記載の分子膜誘電体デバイス。

【化5】



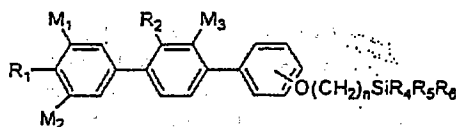
(1)

(式中、R1 はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2 はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M1, M2 はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3 は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R3 は基



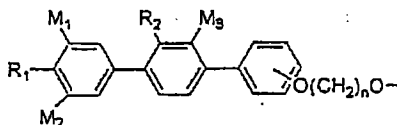
または  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n$  のいずれかを示し、n は1-20を示す。)

## 【化6】



(2)

(式中、R1 はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2 はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M1, M2 はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3 は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R4、R5、R6 は基



または  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  または メソキシ基のいずれかを示し、少なくとも R4、R5 および R6 のうちの1つはかならずエトキシ基またはメソキシ基でなければならない。n は1-20を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界の印加による分子の立体配座の可逆的な変化に基づく原理により電界応答機能を有する、増幅素子、メモリ素子等の分子膜誘電体デバイス、及びそれら素子を集積した高集積化デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】現状のシリコン半導体デバイス細線解像度は約0.1ミクロンレベルであり、より高い集積度をもつ半導体の開発には現有材料を基板にした素子構成では限界がある。この技術的限界を超えるため、分子1個又は複数分子集合体のレベルにて電界、光及び磁界等の外部入力により、分子特有の構造、電子状態の変化を誘起させて、例えばメモリデバイスとして動作させようとする試みがある。

【0003】いくつかの分子デバイスのメカニズムが過去に示されているが (a) Tour, J. M. Acc. Chem. Res. 200

0, 33, 791-804, (b) Tans, S. J. Nature, 1998, 393, 49-52, (c) Chem. J. et al Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 1224-1226, (d) Gittins, G. I. et al Nature, 2000, 408, 67-69, 及び (e) Moresco, F et al. Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 672-675)、電界を印加させることで分子の立体配座を可逆的に変化させて、その変化に基づくメモリロジックのオン、オフを高速処理できる具体的な例はいまだ皆無である。

【0004】最近、線形で剛直な構造をもつフェニレン-エチレンオリゴマーの金属表面上で形成される自己組織化膜 (SAM; Self-Assembled Monolayer) の走査型トンネル顕微鏡 (STM; Scanning Tunneling Microscopy) のプローブによる電極反転効果が報告されている (Donhauser, J. Z. et al. Science 2001, 292, 2303-2307)。これによれば、プローブ先端より自己組織化膜表面へ印加電圧の方向を交互に変え、異なる電界の向きで表面の分子が構造変化することが確認されている。しかしながら、線形で剛直な構造分子の明確な立体

配座変化がどのように起こって、表面上の形状変化が生じたのか明確ではなく、その変化がはたして可逆的な配座変化に基づく分子構造なのかどうかも定かではない。

【0005】従って、本発明は、電界の印加による分子の立体配座の可逆的な変化に基づく原理により電界応答機能を有する分子膜誘電体デバイスを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板と、該基板上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、該自己組織化膜に電界を印加する電界制御部と、を少なくとも備え、前記誘電異方性分子は、前記電界制御部による電界の印加により立体配座を可逆的に変化させる可動部としてのターフェニル骨格を有する化合物であることを特徴とする分子膜誘電体デバイスを提供することにより、前記課題を解決したものである。

【0007】また、本発明は、基板と、該基板上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、該自己組織化膜に電界を印加する電界制御部と、該自己組織化膜を構成する該誘電異方性分子に電気的に接触する電極対と、を少なくとも備え、前記誘電異方性分子は、ターフェニル骨格を有する化合物であり、その立体配座が前記電界制御部による電界の強さに対応して変化し、その変化に応じて分子間におけるターフェニル骨格同士の電子軌道( $\pi$ 軌道)の重なりを変えることによって、流れる電流の強度をコントロールすることを特徴とする分子膜誘電体デバイスを提供するものである。

【0008】また、本発明は、前記電界制御部がゲート電極であり、前記電極対が前記基板に電気的に接触しないソース電極及びドレイン電極であり、前記ターフェニル骨格を有する化合物が、特定構造の化合物で、前記自己組織化膜の面方向に流れる電流の強度をコントロールする、前記分子膜誘電体デバイスを好ましく提供する。

【0009】また、本発明は、前記電界制御部がゲート電極であり、前記電極対が前記基板に電気的に接触するソース電極及びドレイン電極であり、前記ターフェニル骨格を有する化合物が、特定構造の化合物で、前記基板の面方向に流れる電流の強度をコントロールする、請求項1記載の分子膜誘電体デバイスを好ましく提供する。

【0010】本発明の作用は、次の通りである。即ち、電界制御部により自己組織化膜中の誘電異方性分子に電界が加えられると、当該分子中の可動部(可動性のある官能基)が電界の変化に対応させて立体配座(空間位置)を変化させる。即ち、この可動部は誘電異方性を有する。微視的には隣接する誘電異方性分子間で可動部間の距離が変化することになり、巨視的には自己組織化膜の面方向における抵抗値またはキャリアの移動度が変化することになる。したがって、電界、すなわち電圧の制

御により電子対間の電流値を変化させることができるという能動素子としての機能を有することになる。

【0011】本発明によれば、電界を少なくとも一度印加した後に、電界が存在しない状態で可動部が一の立体配座に安定的に位置する単安定状態を有する構造(一の状態から電界強度に応じて可動部の位置を変化させる単安定構造)であれば、増幅機能やスイッチング機能を有するトランジスタに相当する能動素子(第1のデバイス)が提供される。

【0012】また、本発明によれば、電界を少なくとも一度印加した後に、電界が存在しない状態で誘電異方性分子の可動部が複数の異なる立体配座にそれぞれ安定的に位置する複数安定状態を有する構造、例えば、一定電界以上をかけることで誘電異方性分子の可動部が第1の位置から第2の位置へ、またはその逆方向に動き、無電界では安定な双安定構造であれば、それぞれの立体配座(空間位置)に対応させてデジタルの「1」または「0」を記憶できる記憶(メモリ)素子(第2のデバイス)が提供される。

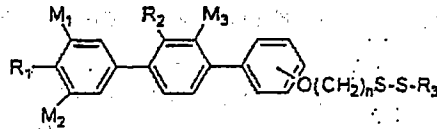
【0013】  
【発明の実施の形態】以下に、本発明をその好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0014】(実施形態1)本実施形態は、基板としての金属基板(金基板; Au)と、該金属基板の表面に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜と、該自己組織化膜の表面に近接した位置まで自由に接近でき且つ該自己組織化膜に対して電圧を印加する電界制御部としての、走査型トンネル顕微鏡(STM)のプローブ端子類似構造のマイクロチップ(鋭利な先端を有する微小電極端子; tip)と、該自己組織化膜を構成する該誘電異方性分子に電気的に接触する電極対と、を備える分子膜誘電体デバイスである。

【0015】そして、本実施形態に係る自己組織化膜を構成する誘電異方性分子は、マイクロチップによる電圧の印加によりその立体配座を可逆的に変化させる可動部としてのターフェニル骨格を有する化合物からなる構造とされている。このような誘電異方性分子は、その立体配座を電界の強さに対応させて変化させるものであることが好ましい。このようなターフェニル骨格を有する化合物としては、本発明の効果を容易に達成できるように電圧の印加による電界エネルギーを分子回転エネルギーに変換させるものが好ましく、例えば、ターフェニル骨格に直接結合(置換)している原子(例えば、酸素原子等)と、該原子から金属基板に結合する部分(例えば、S-S部分等)までの間を繋ぐ基(例えば、アルキル基等)との間の結合に歪を有する構造の化合物等が挙げられる。具体的には、ターフェニル骨格を有する下記一般式(1)で表される化合物(ジスルフィド化合物)からなるものが好適である。

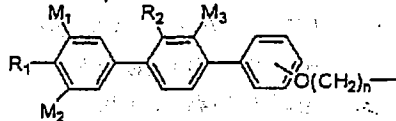
【0016】

## 【化7】



(1)

〔式中、R<sub>1</sub> はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R<sub>2</sub> はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M<sub>3</sub> は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R<sub>3</sub> は基



または  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n-$  のいずれかを示し、nは1-20を示す。）

【0017】また、ターフェニル骨格を有する前記一般式(1)で表される化合物の中でも、式中のnが5~20であるものは、合成する容易さ及び溶媒への溶解性が良好な点で好ましい。

【0018】本実施形態のデバイスは、例えば、次のようにして製造することができる。即ち、前記一般式

(1)で表される化合物(但し、式中R<sub>1</sub>がニトリル基、R<sub>2</sub>がフッ素原子、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>及びM<sub>3</sub>が全て水素原子、R<sub>3</sub>がn=11とする直鎖アルキル基で、エーテル結合の置換位置はオルト位である；オルト位非対称ジスルフィド化合物)とドデカンチオールとをモル比3:2の割合でジクロロメタン中に混合し、この混合物の濃度が約0.2mmolとなるようにジクロロメタン溶液を調製する。この溶液中に、ジクロロメタンで予め洗浄してある金基板を約半日浸漬させる。ここで、金基板としては、真空蒸着により基材上に金膜(厚さが1000オングストローム前後で、酸化されていない蒸着薄膜)を形成してなる金基板を用いた。尚、本実施形態では、基板として金基板を用いているが、これと同様に形成してなる銀その他の金属基板を用いることもできる。これにより金基板の表面に、自己組織化膜〔前記一般式

(1)で表される化合物を含み、その分子の立体構造が、予めエーテル結合を介したメチレンスパーサとの関係でオルト位に制御された状態で分子膜中に存在〕が形成される。

【0019】その後、電界制御部としてのマイクロチップを、STM可動部と同様な構造で設ける。尚、電界制御部の素材としては、例えば、Al(アルミニウム)、n型Si(シリコン)、Pt、Ir合金(白金、イリジウム合金)、Ta(タングステン；電界研磨したもの)等が挙げられる。更に、電極対(素材の例は、電界制御部の上記素材の例と同様。)を、通常のデバイスと同様にして設ける。これにより、本実施形態のデバイスを製造することができる。

【0020】尚、電界印加によって動的変化を示すター

フェニル骨格を有するジスルフィドの合成例及びこれにより形成される自己組織化膜の物性等については、特開2001-316354号公報及びFukushima, H. et al. "Dynamics of Self-Assembled Monolayers Induced by Electric Field"; Proceeding from First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2001/3/4-7によって報告されている。

【0021】本実施形態のデバイスによる作用効果について説明すると、次の通りである。即ち、金基板上に形成された自己組織化膜の表面に、マイクロチップの鋭利な先端部を接近させ、電圧を印加させる。次に、電圧の印加方向を反転させると、分子中の誘電異方性の大きいターフェニル部分が、そのダイポールモーメントの向きに沿って電界方向に配向する。この電界配向は、加える電圧の極性を変化させることで可逆的に起こる。

【0022】マイクロチップから印加される電圧は、読み込みの容易性の点で、2.0~2.0Vであることが好ましく、更に電界印加時の自己組織化膜の安定性が向上する点で、1.5~1.5Vであることがより好ましい。

【0023】本実施形態に係る作用効果について、図面を参照して更に詳述する。図1(a)は、本実施形態のデバイスにおけるマイクロチップの先端をプラス極性として自己組織化膜に1.0Vの電圧を印加したときに、STMにて観察した100nm×100nm領域における自己組織化膜の表面の状態を示す図である。図2(a)及び図3(a)は、同様の極性・電圧を印加したときに、STMにて観察したそれぞれ50nm×50nm及び25nm×25nm領域における自己組織化膜の表面の状態を示す図である。

【0024】一方、図1(b)は、本実施形態のデバイスにおけるマイクロチップの先端をマイナス極性として自己組織化膜に1.0Vの電圧を印加したときに、STMにて観察した図1(a)と同一領域における自己組織化膜の表面の状態を示す図である。図2(b)及び図

3 (b) は、同様の極性・電圧を印加したときに、STMにて観察したそれぞれ図2 (a) 及び図3 (a) と同一領域における自己組織化膜の表面の状態を示す図である。

【0025】図1 (a) と図1 (b) の対比、図2

(a) と図2 (b) の対比、図3 (a) と図3 (b) の対比それぞれから明かなように、電界の向きを逆転させると自己組織化膜の表面が顕著に変化を起こすことが判る。尚、この際 (図1 (b)、図2 (b) 及び図3

(b) の状態のとき)、自己組織化膜は、その表面から約2オングストロームほどの高さで約20オングストローム×約20オングストロームの大きさの突起を形成する。この突起は、電圧の極性を再度反転させると消滅する。このように、この現象は可逆的である。

【0026】本実施形態のデバイスは、かかる電界印加による自己組織化分子膜内、特にターフェニル部分とスペーサ部分との間で発生する立体配座変換によって生じる膜構造変化が大きな誘電率変化を引き起こし、以ってメモリー効果を生じる。尚、図1～3の状態を形成する自己組織化膜の分子状態を含む本実施形態のデバイスの要部概略図を図4に示す。また、本実施形態では、電界制御部として、自己組織化膜の表面に近接した位置まで自由に接近できる先端が鋭利なマイクロチップを使用しているが、これを単数又は複数で用いることができ、例えば後述の実施形態2の図5に示す構造のように自己組織化膜の表面に近接した位置に予め固定化された複数のマイクロチップとして用いてもよい。

【0027】自己組織化膜を形成する分子としては、特に前記製造例に示すような、非対称構造を有するジスルフィドを少なくとも含むことが、電界ベクトルに沿った変化をより向上できる点で好ましい。

【0028】また、自己組織化膜を、上記のようなジスルフィド化合物とともに、アルカンチオールを用いて最適化された混合分子膜組成構造とすることによって、基板上表面内での分子が動的に変化するのに必要な自由空間を確保して電界応答を向上させることもできる。

【0029】本実施形態のデバイスは、その自己組織化膜を構成する分子内のエーテル結合を含むスペーサが有する剛直ではなく且つ電界動作に付随して敏感に動きやすい構造と、ターフェニル骨格が有する誘電異方性の大きい剛直な構造との組み合わせによって、分子個々の構造変化を容易に起こすことのできるものである。特に、その構造変化に伴う大きな誘電異方性の変化を向上できる点で、本実施形態のデバイスに使用される前記ターフェニル骨格を有する化合物が好ましい。

【0030】本実施形態のデバイスは、その自己組織化膜が前述した誘電異方性分子としてのターフェニル骨格を有する化合物を用いてなる機能薄膜であるため、電界を印加することにより、該自己組織化膜を構成する分子を動的に変化させ、膜表面全体の表面物性を可逆的に制

御できる電界応答機能を有するものである。

【0031】また、本実施形態のデバイスは、そのマイクロチップから印加される電界により、自己組織化膜における分子構造変位が究極的に分子1個レベルで生じるものであるため、従来の半導体デバイスよりも原理的に二桁以上小さいサイズのメモリデバイスとして機能することができる。

【0032】(実施形態2) 本実施形態は、TFT素子、自己組織化膜及び電界制御部を組み合わせる分子膜誘電体デバイス、具体的には、図5及び図6に示す構造を有するデバイスである。ここで、図5は、本実施形態のデバイスの要部を示す概略斜視図である。また、図6は、本実施形態のデバイスの要部を示す概略断面図である。

【0033】本実施形態のデバイスは、図5及び図6に示すように、シリコン基板1と、該シリコン基板1上に設けられた誘電異方性分子を含む自己組織化膜5と、該自己組織化膜5の表面に近接した位置に予め固定化され且つ該自己組織化膜5に対して電圧を印加するゲート電極としての複数のマイクロチップ6 (鋭利な先端を有する微小電極端子；STMのプローブ端子類似構造) と、該自己組織化膜5を構成する該誘電異方性分子に電氣的に接触するソース電極2及びドレイン電極3と、該ソース電極2ードレイン電極3間における基板1と自己組織化膜5との間に設けられた酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) からなる絶縁膜4と、を備えている。

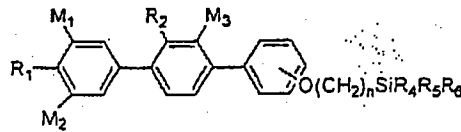
【0034】そして、前記自己組織化膜5における誘電異方性分子は、前記一般式 (2) で表されるターフェニル骨格を有する化合物からなり、前記マイクロチップ6による電圧の印加により、該ターフェニル骨格を有する化合物の立体配座を可逆的に変化させるものである。尚、絶縁膜4としては、酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) に代えて、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) からなるものを用いることもできる。

【0035】本実施形態のデバイスは、以下のようにして製造することができる。即ち、先ず、シリコン基板1上にソース電極2及びドレイン電極3を形成し、該ソース電極2ードレイン電極3間のシリコン基板1上に酸化シリコン絶縁膜4を設けてなるTFT素子を形成する。その後、このTFT素子における酸化シリコン絶縁膜4上に、ターフェニル骨格を有する下記一般式 (2) で表される化合物 (シラン系化合物) を用いる以外は実施形態1と同様にして自己組織化膜5を設ける。更に、その自己組織化膜5の表面上近接した位置に、電界制御部としての複数のマイクロチップ6を固定化させる。この際、マイクロチップ6と自己組織化膜5とは、接触させないようにする。尚、本実施形態では、マイクロチップ6と自己組織化膜5は、空気を介して非接触とされるが、真空を介してもよい。これにより、TFT素子、自己組織化膜及び電界制御部を組み合わせた本実施形態

のデバイスが製造される。

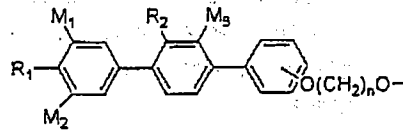
【0036】

【化8】



(2)

(式中、R1 はニトリル基、ハロゲン基、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示し、R2 はハロゲン基、ニトリル基またはトリフルオロメチル基を示す。また M1, M2 はともに水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。M3 は水素原子またはハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトリル基にいずれかを示す。R4, R5, R6 は基



または  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 。または メソキシ基のいずれかを示し、少なくとも R4, R5 および R6 のうちの 1 つはかならずエトキシ基またはメソキシ基でなければならない。n は 1~20 を示す。)

【0037】本実施形態においては、その自己組織化膜として、前記一般式 (2) で表される化合物のうち、n が 5~20 のものから構成されるものが、合成する容易さ及び溶媒への溶解性が良好な点で好ましく、更に、n の範囲が  $10 < n < 20$  であるものから構成されると、上記点に加え、基板上に形成される自己組織化膜の安定性が向上する点でより好ましい。

【0038】また、自己組織化膜を構成する誘電異方性分子としては、非対称構造を有するシラン系化合物からなることが、電界ベクトルに沿った変化をより向上できる点で好ましい。

【0039】また、自己組織化膜を、上記のようなシラン系化合物とともに、アルカン系シラン化合物を用いて最適化された混合分子膜組成構造とすることによって、基板上表面内での分子が動的に変化するのに必要な自由空間を確保して電界応答を向上させることもできる。

【0040】本実施形態のデバイスは、そのゲート電極としてのマイクロチップにより自己組織化膜に対して電圧を印加させ、オン、オフ時の電気容量 (capacitance) の変化を計測することで、トランジスタ等のスイッチング素子や高密度集積メモリロジックデバイス等の高集積化デバイスとして使用できる。特に、自己組織化膜を構成する誘電異方性分子として、電界が存在しない状態で可動部としてのターフェニル骨格が複数の異なる立体配座にそれぞれ安定的に位置する複数安定状態を有するものは、メモリ素子として使用することができる。

【0041】以上、本発明の好適な実施形態について詳述したが、本発明はこれらの実施形態に限定されず、他の種々の変更形態を採用することもできる。例えば、実施形態 1 及び 2 でそれぞれ使用した前記一般式 (1) で表される化合物と前記一般式 (2) で表される化合物を

20 互いに変えても好適な分子膜誘電体デバイスを得ることができる。

【0042】また、本発明は、電界制御部として、前記実施形態 2 に用いられる先端が鋭利なゲート電極としてのマイクロチップ 6 に代えて、例えば、先端が鋭利でない通常のゲート電極を用いたトランジスタ構造の分子膜誘電体デバイスとすることもできる (図 7 参照)。

【0043】図 7 に示す構造を有する実施形態の分子膜誘導体デバイスにおいては、ゲート電極から電界を印加しその電界の強さを变化させることにより、自己組織化膜の分極モーメントが変化し、この変化を利用してシリコン層を流れる電流 (図 7 の矢印) をオン/オフする。

【0044】また、本発明は、ソース電極及びドレイン電極が共にシリコン層に接触せず、これらを酸化シリコン絶縁膜上に設けるようにした以外は図 7 と同様のトランジスタ構造を有する分子膜誘電体デバイスとすることもできる (図 8 参照)。

【0045】図 8 に示す構造を有する実施形態の分子膜誘導体デバイスにおいては、ゲート電極から電界を印加しその電界の強さを变化させることにより、自己組織化膜の分極モーメントが変化し、この変化を利用して自己組織化膜内の  $\pi$  軌道を介して流れる電流 (図 8 の矢印) をオン/オフする。

【0046】ここで、図 8 に示す構造を有する分子膜誘電体デバイスにおいて、自己組織化膜の電流をオン/オフできるのは、次に示す原理によると考えられる。即ち、図 8 に示す自己組織化膜は、印加される電界の強さを变化させること (制御) によって、その構成する誘電異方性分子の立体配座が変化する。このときの立体配座の変化は、例えば、図 9 の (1) の状態と (2) の状態に示すような誘電異方性分子の構造変化のように現れ



る。

【0047】図9の(1)の状態では、自己組織化膜を構成する各誘電異方性分子における可動部としてのターフェニル骨格間の重なりが密になり、従って $\pi$ 軌道の重なりが大になり、以って自己組織化膜を流れる電流が大になる。一方、図9の(2)の状態では、そのターフェニル骨格間の重なりが疎になり、従って $\pi$ 軌道の重なりが小になり、以って自己組織化膜を流れる電流が小になる。

【0048】また、本発明の分子膜誘電体デバイス(高集積化デバイス)がメモリデバイスとして機能することは、自己組織化膜を構成する誘電異方性分子がとり得る各立体配座の安定化エネルギーを比較することで明らかとなった。

【0049】即ち、前述した実施形態1で述べられたターフェニル骨格を有する化合物以外にその電界動作が確認されているターフェニル基とメチレンスパーサがパラ位にあるジスルフィド化合物を例に挙げ、このジスルフィド化合物をS-S結合部分で二分した際にターフェニル骨格を含む部分の安定化エネルギーに基づいて、電界印加による可動部(ターフェニル骨格)の変化による誘電異方性分子の各立体配座の安定化エネルギーを調べた。具体的には、MOPACの計算(条件:Hamiltonian:PM3, Minimum RMS Gradient 0.1, Charges Mulliken)から、上記ターフェニル骨格を含む部分のエーテル結合を回転軸として回転させた立体配座異性体の数種について安定化エネルギーを調べた。その結果を図10に示す。また、この結果をもとに立体配座変化を横軸とし、安定化エネルギーを縦軸としたときのグラフを図11に示す。

【0050】図11に示すように、この誘電異方性分子には、ターフェニル骨格が二の異なる立体配座に安定的に位置する二の安定状態(bistableな配座構造)が存在することが判る。これらの安定状態の立体配座体は、遷移状態に相当する配座異性体とのエネルギー差が約5.4~5.7 kcal/moleとなる。このように、本発明の分子膜誘電体デバイスにおける電界制御部の電界印加による電界エネルギーが、自己組織化膜を構成する

誘電異方性分子の回転エネルギーに変換されることで、可逆的な二つの安定構造変換が可能になる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、電界の印加による分子の立体配座の可逆的な変化に基づく原理により電界応答機能を有する分子膜誘電体デバイス及び高集積化デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)及び(b)は、実施形態1のデバイスでそれぞれ-1.0V及び1.0Vの電圧を印加したときの、自己組織化膜の表面の状態(100nm×100nm領域)を示すSTM観察図である。

【図2】図1(a)及び(b)は、実施形態1のデバイスでそれぞれ-1.0V及び1.0Vの電圧を印加したときの、自己組織化膜の表面の状態(50nm×50nm領域)を示すSTM観察図である。

【図3】図1(a)及び(b)は、実施形態1のデバイスでそれぞれ-1.0V及び1.0Vの電圧を印加したときの、自己組織化膜の表面の状態(25nm×25nm領域)を示すSTM観察図である。

【図4】図4は、自己組織化膜の分子状態を含む実施形態1のデバイスの腰部を示す概略図である。

【図5】図5は、実施形態2のデバイスの要部を示す概略斜視図である。

【図6】図6は、実施形態2のデバイスの要部を示す概略断面図である。

【図7】図7は、他の実施形態のデバイスの要部を示す概略断面図である。

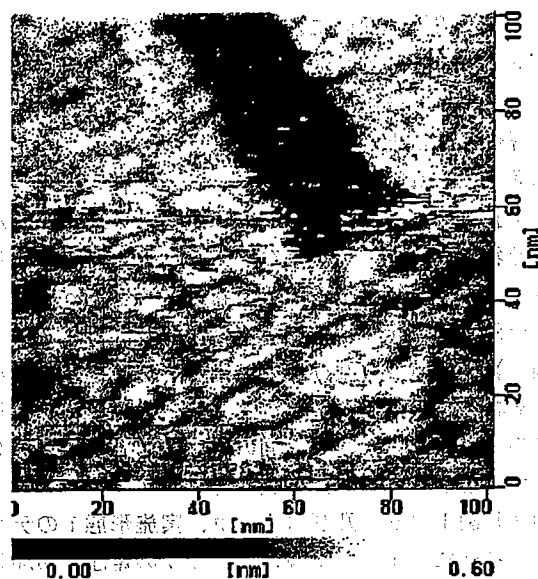
【図8】図8は、更に他の実施形態のデバイスの要部を示す概略断面図である。

【図9】図9は、図8のデバイスにおける電界制御によって自己組織化膜を構成する誘電異方性分子の立体配座の変化を示す模式図である。

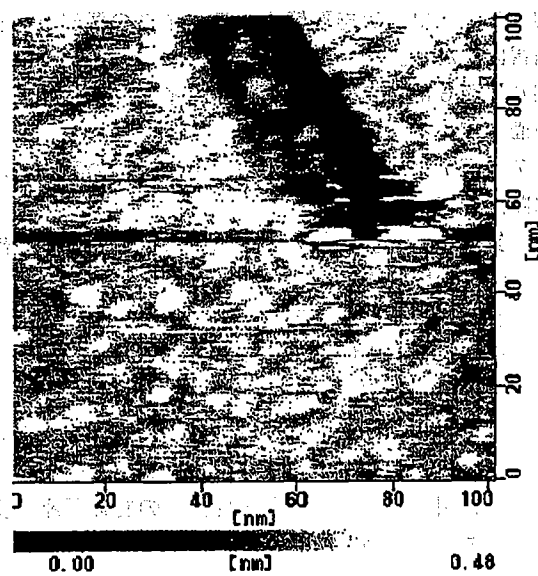
【図10】図10は、誘電異方性分子の立体配座の異性体構造による安定化エネルギーの変化を示す図である。

【図11】図11は、誘電異方性分子の立体配座と安定化エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図1】

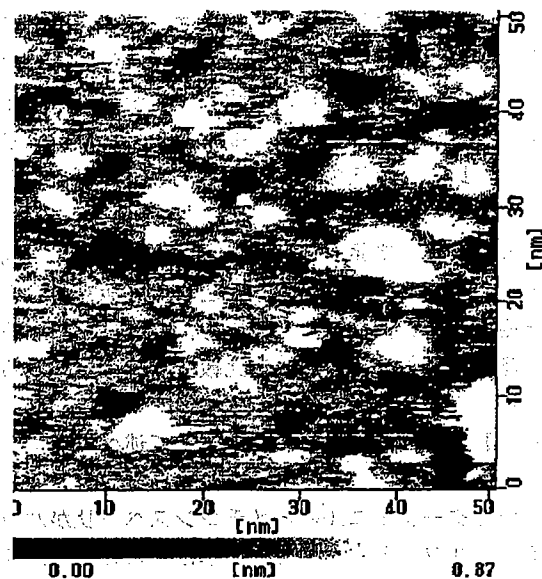


(a)

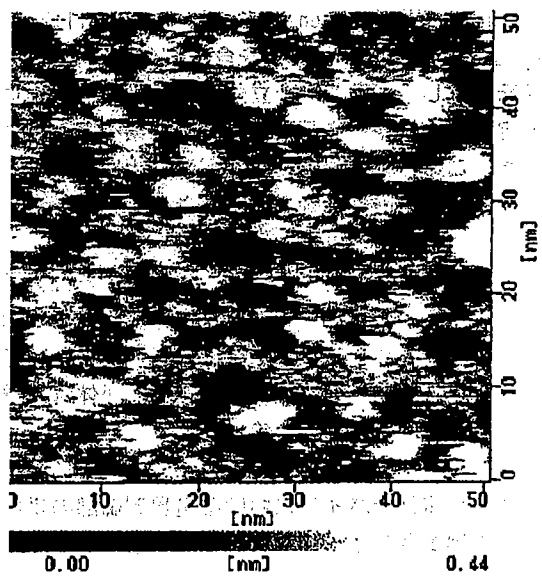


(b)

【図2】

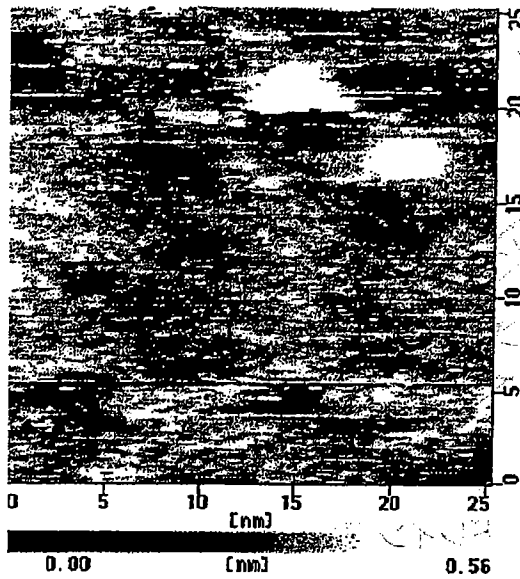


(a)

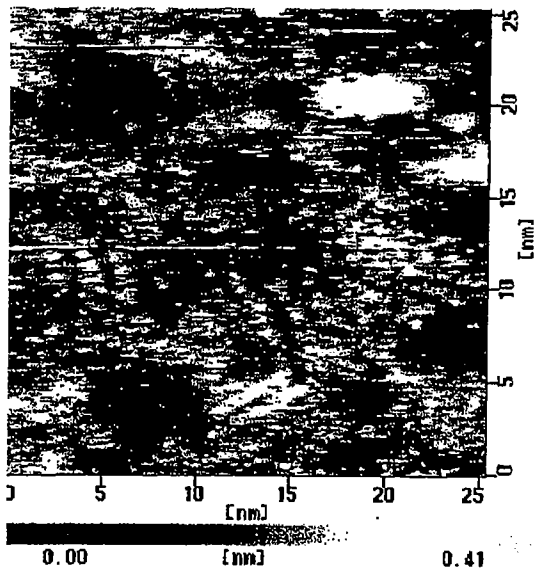


(b)

【図 3】

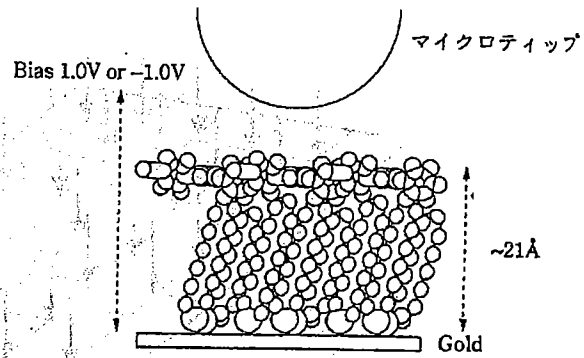


(a)



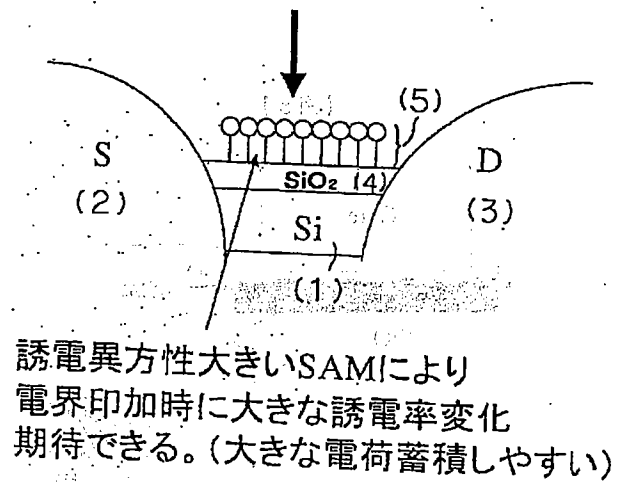
(b)

【図 4】

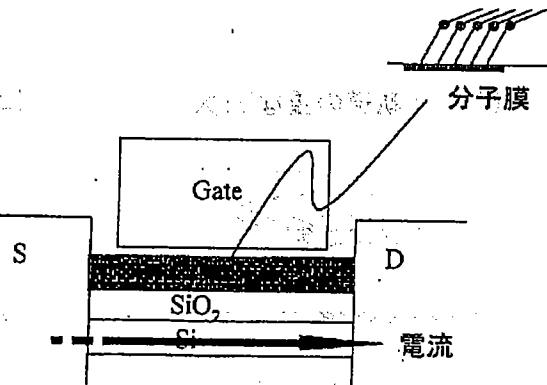


【図 6】

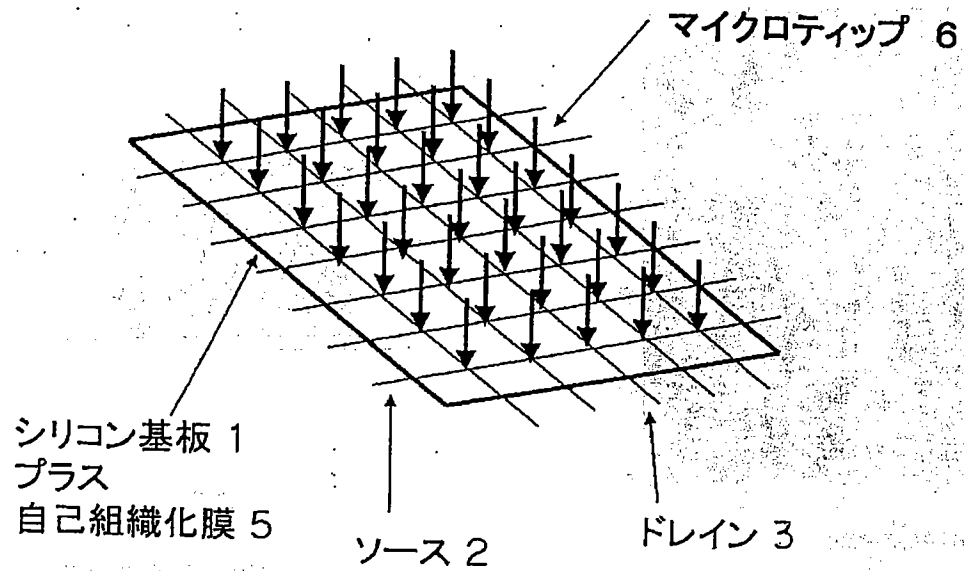
Gate: マイクロチップ(6)



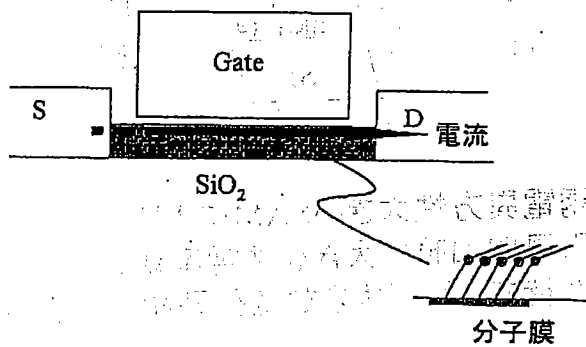
【図 7】



【図5】



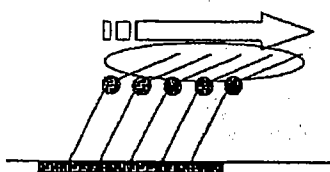
【図8】



【図9】

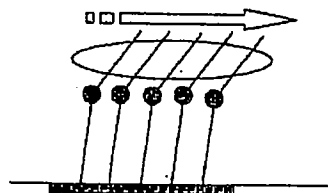
電界による立体配座の変化:  $\pi$  軌道の重なり

(1)  $\pi$  軌道の重なり: 大



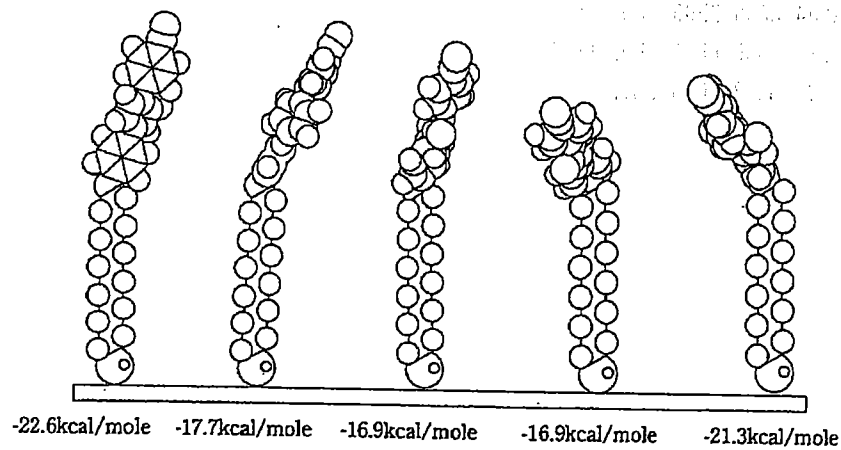
○内の電流: 大

(2)  $\pi$  軌道の重なり: 小



○内の電流: 少

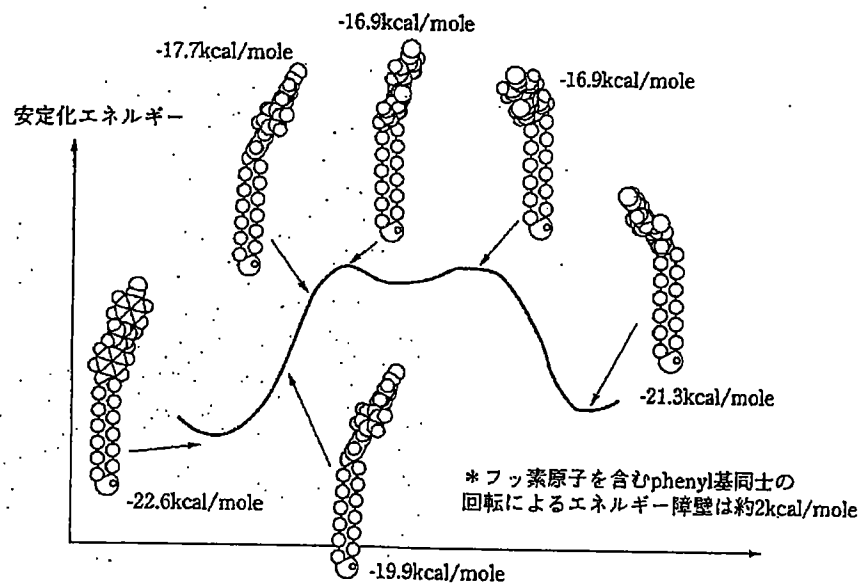
【図 10】



各立体配座異性体の安定化エネルギー

\* Ether bondを回転軸とする配座異性化に基づく。

【図 11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H O I L 29/78

29/28

テ-マコード (参考)

6 1 8 B

Fターム(参考) 5F058 AA10 AC10 AD09 AD10 AD11  
AF04 AH01  
5F110 AA04 AA30 BB05 CC01 CC05  
CC10 DD05 FF01 FF02 FF03  
FF09 GG02 GG05 GG12